

УДК 541.64 : 547.458.81

© 1991 г. С. Е. Артеменко, Л. Г. Панова, В. И. Бесшапошникова,  
Н. А. Халтуринский

## МОДИФИКАЦИЯ ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН КАК СПОСОБ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изучено влияние неорганического полифосфата на горючность вискозного волокна и полимерных композиционных материалов на его основе. Фосфорсодержащий неорганический антипирен влияет на выход кокса, термоустойчивость, состав газов пиролиза и показатели горючести. Полифосфат выполняет роль антипиrena и наполнителя, переводящего полимерный композиционный материал из горючих материалов в категорию трудносгораемых, усиливающих армирующий эффект волокна, что выражается в возрастании прочности полимерного композиционного материала.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) имеют важное значение в ускорении научно-технического прогресса в различных отраслях народного хозяйства, так как не только заменяют дефицитные материалы — такие, как металлы, ценные породы древесины и другие, но по ряду показателей превосходят их. Однако существенным недостатком ПКМ является их низкая огнестойкость.

В настоящее время разрабатываются и апробируются различные способы снижения горючести ПКМ, армированных волокнами, и ведется поиск новых эффективных антипиренов, особенно полифункционального действия [1–3].

К числу перспективных антипиренов относятся неорганические соединения как более дешевые, доступные и малотоксичные.

Широко применяют неорганические антипирены — наполнители [4] типа комплексных солей металлов с аммиаком, карбонатов кальция и гидроокиси алюминия, синергических систем бората цинка с гидроокисью алюминия или с оксидом сурьмы и другие соединения. Однако в каждом конкретном случае подбор добавок осуществляется эмпирически. В ряде случаев их изменение приводит к ухудшению свойств материала. Поэтому продолжается поиск неорганических соединений, позволяющих придать ПКМ комплекс ценных свойств — пониженную горючесть и достаточно высокие эксплуатационные характеристики.

В связи с этим данная работа посвящена изучению возможности использования неорганических полифосфатов натрия (ПФ), общей формулы  $Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$  в качестве антипиренов для снижения горючести ПКМ, армированных вискозным (целлюлозным) волокном, его влиянию на процессы разложения при термолизе, структуру и свойства ПКМ.

Антипирены относятся к растворимым в воде соединениям, нетоксичным, пожаро- и взрывобезопасным.

Полимерным связующим служили анилин-фенолформальдегидная смола СФ-342А (ГОСТ 13694-80) и меламин-формальдегидная смола МСР-100С (ТУ 6-05-1867-79). ПМК получали методом компрессионного прессования при  $425 \pm 5$  К и давлении 10–12 МПа при продолжительности формования 3 мин/мм толщины образца с последующей термообработкой при температуре формования в течение 2 ч.

В работе [5] показана взаимосвязь эффективности действия антипиренов с процессами диффузии их в композиции, в результате чего антипирен, введенный с

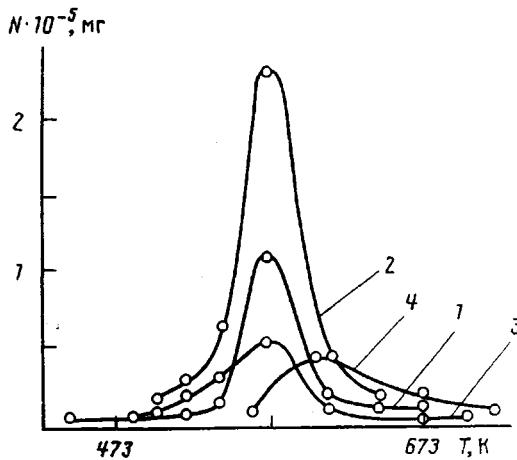


Рис. 1. Данные СПГХ: выход  $N$  воды (1, 2) и  $\text{CO}_2$  (3, 4) для исходного (1, 4) и модифицированного (2, 3) волокна с 10% ПФ

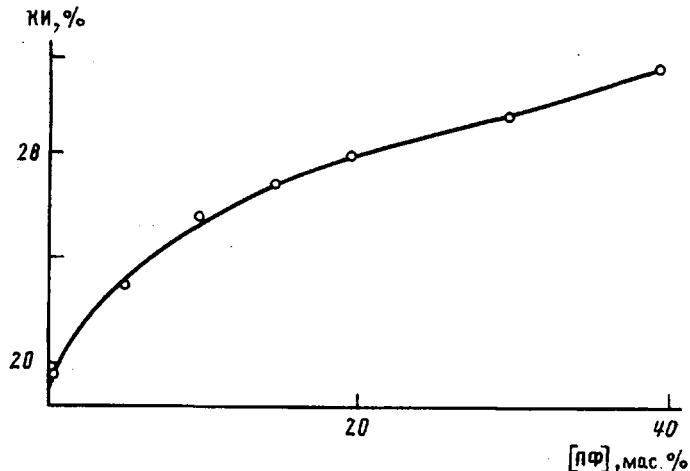


Рис. 2. Изменение КИ от содержания ПФ на волокне

волокном, защищает от горения и волокно и полимерное связующее, а введенный со связующим ингибитирует в основном горение полимерной матрицы. Поэтому был выбран способ введения антипирена с армирующим волокном.

Модификацию волокон осуществляли методом пропитки волокнистого холста или нити водным раствором антипиренов различной концентрации с последующей сушкой до постоянного веса. Структурные исследования проводили методом рентгенографии по методике [6] на дифрактометре марки «Дрон-3». Эта методика дает возможность определить функцию интенсивности в относительном, а угловые параметры дифракции – в абсолютном виде.

Взаимодействие антипирена с волокном изучали методом ИК-спектроскопии на приборе «Specord IR-75» с приставкой МИР-4.

Термостойкость и процессы термолиза образцов исследовали методом ТГА на приборе «Дериватограф Q-1500 D». Образцы весом 0,2 г нагревали на воздухе до 1000° с постоянной скоростью нагревания 10 К/мин.

Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном сканирующем микроскопе РЕМ-200.

Состав газообразных продуктов пиролиза волокон и ПКМ изучали методом ступенчатой газовой пиролитической хроматографии (СПГХ). Для разделения газов использовали колонку с полисорбом.

Физико-механические свойства определяли по ГОСТ для пластмасс, а показатели горючести – по ГОСТ 12.1.044-84. При этом потери веса и время самостоятельного горения определяли методом «огневой трубы» при поджигании образцов на воздухе.

По данным ТГА (табл. 1), антипирен термостоек и практически не разлагается. Однако он оказывает инициирующее влияние на процесс тер-

Таблица 1

## Данные ТГА волокон

Состав материала, мас. %	Содержание фосфора, мас. %	Стадия дегидратации		Основная стадия деструкции		Потери массы, %					
		$T_h - T_k$ , К	выход воды, %	$T_h - T_k$ , К	потери массы, %	373 К	473 К	573 К	673 К	773 К	873 К
100 ВВ	—	328–431	9,0	528–651	70,7	4,9	9,7	37,5	72,8	93,5	97,0
95 ВВ + 5 ПФ	1,25	313–398	11,0	488–603	62,0	9,8	13,0	49,5	69,5	89,3	90,0
90 ВВ + 10 ПФ	2,5	323–428	11,3	503–613	56,8	6,2	12,5	43,0	64,7	80,0	90,0
85 ВВ + 15 ПФ	3,75	301–403	17	493–603	56,5	14,0	17,0	43,5	65,5	77,0	84,7
80 ВВ + 20 ПФ	5,0	308–423	20	508–613	52	12,0 4,9	17,0 12,3	43,8 34,5	61,5 62,7	78,5 79,4	84,0 80,7
ПФ сухой	25	—	—	—	—	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0
ПФ гидратированный	25	373–473	22,6	—	—	5,0	22,6	22,8	23,0	23,6	24,0
Смесь 20 ПФ сухого + 80 ВВ	5,0	328–424	8,5	528–651	56,5	3,6 4,0	7,8 7,8	30,5 30,1	58,4 58,3	75,1 74,9	78,2 77,8

Примечание. В числителе — фактические значения потери массы, в знаменателе — расчетные данные. ВВ — исходное волокно.

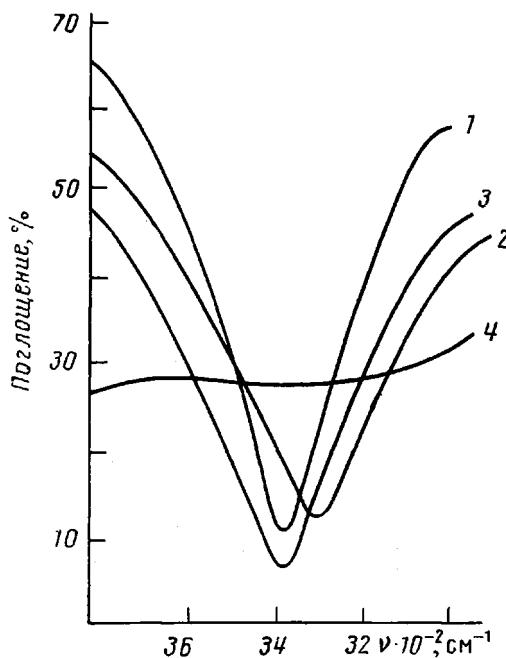


Рис. 3. ИК-спектры исходного волокна (1), модифицированного волокна с 20 вес.% ПФ (2), механической смеси волокон с 20 вес.% ПФ (3) и ПФ (4)

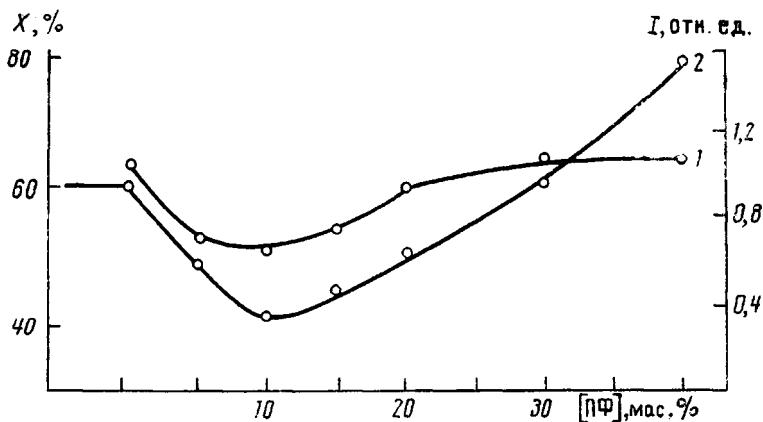


Рис. 4. Данные рентгеноструктурного анализа вискозной нити: 1 – относительная интенсивность рефлексов, 2 – степень кристалличности

молиза модифицированного волокна. Более интенсивно протекает процесс десорбции – выход воды возрастает с 9 для исходных до 20% для модифицированных волокон. Начало основной стадии деструкции смещается в область низких температур на 20–40°, а выход коксового остатка возрастает с 30 для исходного до 48% для модифицированного волокна с 20% ПФ. Данными ДТА подтверждено, что модификация волокон приводит к снижению тепловыделений.

По данным СПГХ (рис. 1) изменяется состав газов пиролиза: увеличивается выход воды в 2,3 раза и двуокиси углерода в 1,5 раза по сравнению с исходным вискозным волокном. Следовательно, модификация ПФ оказывает влияние на механизм разложения вискозного волокна в сторону снижения его горючести: кислородный индекс (КИ) возрастает с 19 до 35% (рис. 2).

Влияние термостойкого антиpirена на механизм разложения волокна связано с гидратацией ПФ в водной среде и переходом его в гексагидрат, после разложения которого (табл. 1) количество воды составляет 22,6%

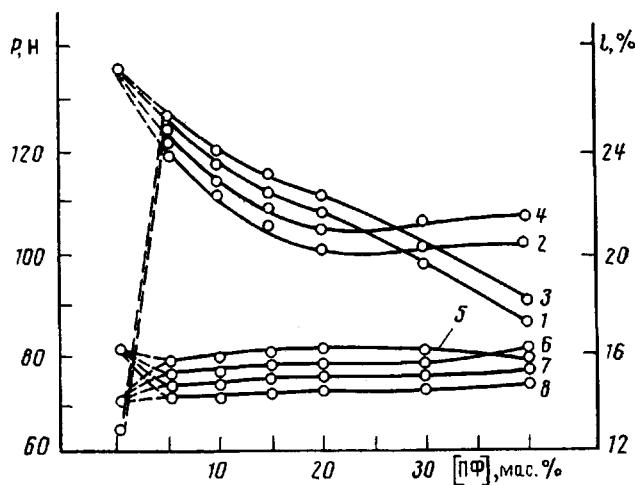


Рис. 5. Зависимость разрывного удлинения (1–4) и предела прочности (5–8) волокна от условий модификации: рН=7 (1, 3, 5, 7) и 9 (2, 4, 6, 8); температура 273 (1, 2, 5, 6) и 363 К (3, 4, 7, 8)

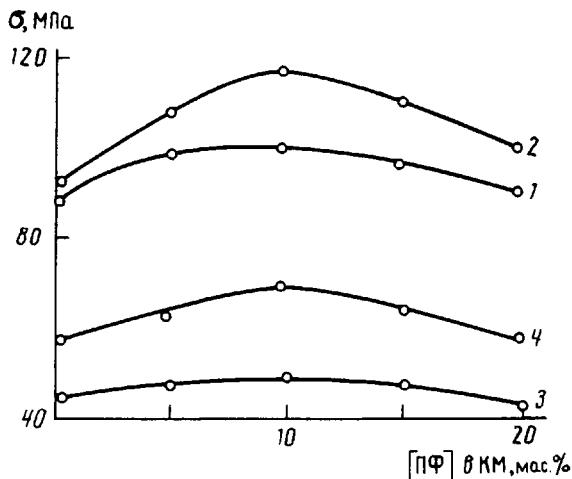


Рис. 6. Физико-механические характеристики ПКМ: разрушающее напряжение при изгибе (1, 2) и при растяжении (3, 4), аминопластов (1, 3) и фенопластов (2, 4)

(что соответствует содержанию шести молекул воды). ПФ оказывает влияние на процессы разложения волокна только в гидратированной форме, что подтверждается анализом механической смеси безводного ПФ и волокон: в этом случае антипирен не оказывает влияния на процесс термолиза вискозных волокон.

Анализ ИК-спектров исходных волокон, механической смеси волокон с ПФ, модифицированных волокон и исходного ПФ показал (рис. 3), что в ИК-спектрах механической смеси все пики поглощения синхронны пикам поглощения волокна и отдельно ПФ, что свидетельствует об отсутствии взаимного влияния компонентов. В спектрах модифицированных волокон наблюдается смещение полос поглощения в области 3200–3500  $\text{см}^{-1}$  в сторону меньших волновых чисел по сравнению с исходным волокном. Это позволяет говорить об образовании водородных связей между гидратированным ПФ и волокном.

Данные рентгеноструктурного анализа (рис. 4) показывают неоднозначное влияние ПФ на структуру волокна в зависимости от концентрации модифицирующего раствора. Для 6–10%-ного содержания ПФ характерно уменьшение относительной интенсивности  $I$  рефлексов и степень кри-

Таблица 2

**Данные ТГА композиционных материалов**  
(Соотношение волокно : связующее = 1 : 1)

Состав материала	Содержание ПФ, мас. %	$T_h - T_k$ , К	Потери массы, %	$T_h - T_k$ , К	Потери массы, %
		стадия дегидратации		основная стадия деструкции	
ВВ+МСР	—	318–403	3,6	505–633	58,4
ОЗВ+МСР	10	363–441	8,0	533–668	44,7
ОЗВ+МСР	15	338–438	7,0	533–653	46,9
ОЗВ+МСР	20	338–443	6,8	538–658	47,7
ВВ+СФ	—	320–413	4,5	503–608	38,8
ОЗВ+СФ	10	328–425	9,0	521–623	36,0
ОЗВ+СФ	20	323–428	4,9	512–613	31,0

*Примечание.* Здесь и в табл. 3 ОЗВ — модифицированное волокно, МСР — меламиноформальдегидная смола марки МСР-100С, СФ — анилинофенолоформальдегидная смола марки СФ-342А.

Таблица 3

**Показатели горючести ПКМ**

Состав материала	Содержание ПФ в ПКМ, мас. %	КИ, %	Время самостоятельного горения, с	Потери массы, %
ВВ+СФ	—	26	180	58
ОЗВ+СФ	5	32,0	100	30
ОЗВ+СФ	10	35,0	70	18
ОЗВ+СФ	15	37,0	56	15
ОЗВ+СФ	20	37,5	50	10
ВВ+МСР	—	27	180	58
ОЗВ+МСР	5	40	10	10
ОЗВ+МСР	10	45	2,0	5,0
ОЗВ+МСР	15	50	0	2,5
ОЗВ+МСР	20	51	0	1,0

сталличности  $X$ . Следовательно, происходит разориентация структуры волокна вследствие проникновения молекул ПФ в объем волокна. При нанесении на волокно 15–20 вес.% антипирена относительная интенсивность рефлексов возрастает и приближается к I волокон. При этом возрастает  $X$ , что свидетельствует о проникновении только определенного количества кристаллического ПФ в объем волокна, остальная часть сорбируется его поверхностью. После трехкратной промывки модифицированных волокон водой его КИ снижается до 23–25%.

Резюмируя полученные результаты, можно утверждать, что ПФ в гидратированной форме, проникая в объем волокна, взаимодействует с ним путем образования водородных связей, при горении ингибирует процесс как в конденсированной фазе — возрастанием выхода карбонизованного остатка, так и в газовой — за счет увеличения выхода негорючих продуктов пиролиза — воды и двуокиси углерода.

Изучение влияния условий модификации на свойства вискозной нити показало (рис. 5), что обработанная водой нить теряет прочность на 15% и удлинение снижается на 14% в результате набухания и релаксационных процессов, приводящих к усадке. Модификация же раствором ПФ при различных условиях не вызывает дополнительного снижения физико-механических характеристик нити: изменение прочности и удлинения нити находится в тех же пределах, что и при обработке водой.

На основе модифицированных волокон и смол МСР-100С и СФ-342А получены ПКМ. Исследование влияния ПФ на процесс термолиза ПКМ показало (табл. 2), что термоустойчивость модифицированных композиций возрастает. Начало основной стадии деструкции смещается в область высоких температур на 12–30°, увеличивается выход коксового остатка на

3–13%. При этом повышается огнестойкость композиций (табл. 3), снижаются потери веса до 2–10%; время самостоятельного горения до 0–50 с; КИ возрастает с 25–27 для немодифицированных композиций до 40–50% для ПКМ, армированных модифицированными волокнами.

Неоднозначное влияние оказывает модификация на прочностные свойства ПКМ. Так, при содержании антипирена в волокне до 20 вес.% (10% в ПКМ) наблюдается возрастание прочности композиций (рис. 6). Дальнейшее увеличение содержания ПФ приводит к снижению этих характеристик до уровня неогнезащищенного ПКМ. Такое неоднозначное влияние ПФ на свойства ПКМ можно объяснить с помощью данных рентгеноструктурного анализа и смачиваемости волокон олигомерами. При низких концентрациях ПФ в водном растворе происходит его диффузия в объем волокна, приводящая к аморфизации волокна и улучшению его смачиваемости олигомерами. Высота капиллярного поднятия олигомеров возрастает с 25 для исходного до 39 мм для модифицированного волокна. Следовательно, в системе волокно – антипирен – связующее имеет место хорошая совместимость, способствующая формированию однородной структуры материала. При увеличении содержания ПФ на волокне >20 мас.% часть его адсорбируется поверхностью волокна и, хотя смачиваемость волокон не ухудшается, нарушается равномерность распределения в композиции компонентов, особенно в граничном слое, что и приводит к снижению прочностных свойств ПКМ.

Таким образом, ПФ, введенный в ПКМ в составе модифицированных волокон до 20 мас.%, выполняет роль антипирена и наполнителя, переводащего ПКМ из горючих материалов в категорию трудносгораемых, усиливающего армирующий эффект волокна, что выражается в возрастании прочности ПКМ при изгибе на 15–30 и растяжении на 15–20% (рис. 6). Кроме того, низкая стоимость ПФ повышает его конкурентоспособность с традиционными материалами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асеева Р. М., Зайков Г. Е. Горение полимерных материалов. М., 1981. С. 280.
2. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Бессапошникова В. И., Андреева В. В., Халтуринский Н. А., Крапоткин В. П., Баранова Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2170.
3. Панова Л. Г., Бессапошникова В. И., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А. // Пласт. массы. 1989. № 5. С. 82.
4. Кац Г. С., Милевский Д. В. Наполнители для полимерных композиционных материалов/Под ред. П. Г. Бабаевского. М., 1984. 735 с.
5. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Андреева В. В., Халтуринский Н. А., Берлин А.Л. А.Л., Бессапошникова В. И., Костин К. В., Гусев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 185.
6. Кузьмин В. Н., Добровольская И. П. // Хим. волокна. 1984. № 1. С. 35.

Саратовский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
24.09.90

S. Ye. Artemenko, L. G. Panova, V. I. Bessaposhnikova,  
N. A. Khalturinskii

#### MODIFICATION OF VISCOSE FIBERS AS A METHOD OF DECREASE OF COMBUSTIBILITY OF POLYMER COMPOSITIONAL MATERIALS

#### Summary

Influence of inorganic polyphosphate on combustibility of the viscose fiber and polymer compositional materials on its base has been studied. Phosphorous-containing inorganic fire-retardant affects the coke yield, thermal stability, composition of pyrolysis gases and combustibility parameters. Polyphosphate acts as a fire-retardant and a filler transforming the polymer compositional material from the combustible one to the flameproof one and reinforcing a fiber, as a result the strength of the polymer compositional material increases.